

Der magnetische Effekt des gelösten Sauer-
stoffes in diamagnetischen Flüssigkeiten

Cecil Oliver Lembit Juulman

1919

Der magnetische Effekt des gelösten Sauerstoffes

in diamagnetischen Flüssigkeiten

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Cecil Oliver Lembit Juulman aus London

Referent: Professor Dr. W. Gerlach

Tag der Promotion: 29. Juli 1959



"UNI"-Druck, München 13, Amalienstr. 85

Aus dem I. Physikalischen Institut der Universität München

Der magnetische Effekt des gelösten Sauerstoffes in diamagnetischen Flüssigkeiten

Von

C. O. L. JUULMAN

Mit 2 Figuren im Text

(Eingegangen am 15. Juli 1960)

Der Einfluß des bei verschiedenen Drucken gelösten Sauerstoffes auf die magnetische Suszeptibilität von Wasser, Benzol und Nitrobenzol wird gemessen. Bei Wasser und Benzol ergeben sich Differenzen zwischen dem beobachteten und dem berechneten paramagnetischen Effekt des gelösten Gases. Diese werden bei Wasser auf eine leicht auftretende Übersättigung zurückgeführt, die das Bestehen einer unberücksichtigten Fehlerquelle bei den bisherigen Bestimmungen der Gaslöslichkeiten vermuten läßt. Bei Benzol deuten die Abweichungen auf eine Abnahme des Paramagnetismus des in geringen Konzentrationen enthaltenen Sauerstoffes hin. Die Löslichkeit des Sauerstoffes in Nitrobenzol wird aus dem Suszeptibilitätsverhalten der Lösung errechnet. Nur luftgesättigte Flüssigkeiten erweisen sich als verwendbare Bezugssubstanzen für diamagnetische Suszeptibilitätsbestimmungen.

I. Einleitung

Bei Messungen der magnetischen Suszeptibilität ist es vielfach üblich, Relativmessungen durchzuführen, d.h., es wird die im Magnetfeld auf eine Probe ausgeübte Kraft mit derjenigen verglichen, die auf eine Bezugssubstanz genau bekannter Suszeptibilität wirkt. EGGLESTON, EVANS und RICHARDS¹ bemerken, daß bei den Bestimmungen der diamagnetischen Suszeptibilitäten von organischen Flüssigkeiten der paramagnetische Effekt des gelösten atmosphärischen Sauerstoffes zu wenig beachtet wird. Meist werden Wasser und Benzol als Bezugssubstanzen verwendet. Da die Entfernung des gelösten Gases umständlich und zeitraubend ist, wurde die Verwendbarkeit luftgesättigter Flüssigkeiten als Bezugssubstanzen geprüft. Die Menge der gelösten Luft ist durch Temperatur und Luftdruck gegeben, daher müßte der magnetische Effekt des gelösten Sauerstoffes als berechenbare Korrektur berücksichtigt werden können. Voraussetzung hierfür ist eine vollständige Einstellung des Lösungsgleichgewichtes.

Nach ADENEY und BECKER² stellt sich die Sättigung des Sauerstoffes in Wasser ohne Umrühren nur sehr langsam, bei Umrühren oder Durchperlen des Gases jedoch

¹ EGGLESTON, B. C., D. F. EVANS u. R. E. RICHARDS: J. Chem. Soc. 941 (1954).

² ADENEY, W. E., u. H. G. BECKER: Phil. Mag. (6) **38**, 317 (1919); **39**, 385 (1920); **42**, 87 (1921). — BECKER, H. G.: Phil. Mag. (6) **45**, 581 (1923). — ADENEY, W. E.: Phil. Mag. (7) **2**, 1140 (1926).

erheblich schneller ein, so daß es möglich sein dürfte, die benötigten kleinen Mengen Wassers innerhalb etwa 1 bis 2 Std zu sättigen. Nach SCHLÄPFER, AUDYKOWSKI und BUKOWIECKI³ wird Benzol wesentlich schneller gesättigt als Wasser. Nach EGGLESTON, EVANS und RICHARDS¹ wird Sauerstoff von stehendem Benzol bereits mit großer Geschwindigkeit aufgenommen, so daß beim Umrühren, Schütteln usw. die Proben innerhalb weniger Minuten zur Sättigung gelangen dürften.

Ein Vergleich zwischen den berechneten Werten des magnetischen Anteils des gelösten Sauerstoffes und den in der Literatur angegebenen Meßwerten führte zur Aufdeckung von Unstimmigkeiten. Der magnetische Effekt des im luftgesättigten Wasser bei normalem Atmosphärendruck und 20° C enthaltenen Sauerstoffes berechnet sich als eine Änderung der Wassersuszeptibilität von nur etwa 1,3⁰/₁₀₀. Meßwerte von BROERSMA⁴ mit Wasserproben nach dem Kochen liefern aber Änderungen der Suszeptibilität bis zu 3⁰/₁₀₀ bei einer Fehlergrenze von $\pm 1^0/_{100}$. Messungen von EGGLESTON, EVANS und RICHARDS¹ ergeben mit sauerstoffgesättigtem Benzol einen den berechneten überschreitenden magnetischen Effekt des Sauerstoffes. Bei luftgesättigtem Benzol⁵ ist jedoch das Verhältnis umgekehrt; hier finden sie eine Änderung der Suszeptibilität von nur 8,7⁰/₁₀₀ statt der errechneten von 9,6⁰/₁₀₀. Da eine Meßgenauigkeit von etwa 1⁰/₁₀₀ erreichbar ist, ist es notwendig, diese Abweichungen zu klären.

II. Experimentelle Durchführung

Es wurden Lösungen von Sauerstoff-Stickstoff-Mischungen in Wasser, Benzol und Nitrobenzol hergestellt. Die Partialdrucke des Sauerstoffes lagen im Bereich von 0 bis 1 atm. Das Verhältnis von magnetischer Kraft zur Dichte der Flüssigkeit, das der Massensuszeptibilität χ proportional ist, wird für jede Probe bestimmt. Da bei den Messungen nicht alle Proben unter gleichem Druck standen, wurden mit den bekannten Kompressibilitätsdaten Dichtekorrekturen angebracht (bis zu 0,1⁰/₁₀₀). Die durch Absorption des Gases verursachten Änderungen der Dichte des Benzols konnten auf Grund der von HORIUTI⁶ angegebenen Daten berücksichtigt werden. Für Nitrobenzol mußten die Dichteänderungen aus dem von ÄNGSTRÖM⁷ angegebenen Absorptionsdilationskoeffizienten für Kohlendioxyd berechnet werden. Auch diese Korrekturen lagen unter als 0,1⁰/₁₀₀. Die Meßfehler der Suszeptibilitätsdifferenzen zwischen entgasten und sauerstoffhaltigen Flüssigkeiten lagen zwischen 0,05 und 0,22⁰/₁₀₀ der Suszeptibilitäten der Flüssigkeiten.

³ SCHLÄPFER, P., T. AUDYKOWSKI u. A. BUKOWIECKI: Schweiz. Arch. angew. Wiss. Techn. **15**, 308 (1949).

⁴ BROERSMA, S.: J. Chem. Phys. **17**, 873 (1949).

⁵ FRENCH, C.M., u. D. HARRISON: J. Chem. Soc. 466 (1956).

⁶ HORIUTI, J.: Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res., Tokyo **17**, 125 (1931).

⁷ ÄNGSTRÖM, K.: Ann. Phys. Chem. **33**, 223 (1888).

a) **Meßapparatur.** Das Magnetfeld für die Zylindermethode nach Gouy lieferte ein mit breitflächigen Polschuhen versehener, im Sättigungsbereich betriebener Elektromagnet (Erregerstrom während der Messung auf etwa 0,005 % konstant). Die Messung der Kräfte erfolgte mit einer luftgedämpften Balkenwaage. Ein langer Lichtzeiger ermöglichte eine Empfindlichkeit von etwa 0,13 mm/ μ g.

Die Probeflüssigkeit befand sich in einem dünnwandigen, mit flachem Boden versehenen Rohr aus Supremaxglas von etwa 11 mm Durchmesser und 15 cm Länge. Dem Gefäß wurde ein etwa 10 cm langes zweites Rohr von etwa 4 mm Durchmesser als Hals angesetzt. Sein oberes Ende, welches sich nur im Streufeld befand, konnte entweder durch Zuschmelzen oder mit angesetztem gefettetem Glasschliff abgeschlossen werden. Um die magnetische Kraft auf das Gefäß zu kompensieren, war an das untere Ende ein fast gleich dimensioniertes Gefäß festgekittet. Das Proberohr konnte zwischen die Polschuhe in reproduzierbarer Lage eingehängt werden. Gegen Luftströmungen waren Proberohr und Aufhängung durch ein sie umgebendes Glasrohr geschützt, welches ein geeichtes Thermometer enthielt. Die Übereinstimmung der Temperatur mit der Flüssigkeit wurde geprüft. Ein Kellerraum bot einen zusätzlichen Schutz gegen Erschütterungen und größere Temperaturschwankungen.

Bei der Leermessung — beide Kammern des Probegefäßes evakuiert — ergaben sich magnetische Kräfte < 1 mpd; war die obere Kammer des Gefäßes bis zum Halsansatz mit der Probeflüssigkeit gefüllt, so lagen sie zwischen 40 bis 50 mpd. Der mittlere Fehler einer Reihe von Messungen mit dem gefüllten Proberohr lag zwischen 0,001 und 0,007 mpd.

b) **Reinigung der Probeflüssigkeiten.** Bei der Reinigung der Glasapparaturen und Gefäße wurde *keine* Chromschwefelsäure verwendet. Destilliertes Wasser wurde in einer nur für diesen Zweck gebrauchten Apparatur aus Jenaer Glas (G 20) noch zweimal destilliert und durch Vakuumdestillation entgast.

Benzol (Merck, pro analysi und für die Chromatographie, thiophenfrei) wurde in einer Widmer-Kolonne aus Jenaer Glas fraktioniert; nur die im Bereich von etwa 0,4° C siedende Fraktion wurde benutzt. Die weitere Reinigung erfolgte durch langsames Ausfrieren von etwa zwei Drittel der Flüssigkeitsmenge, die Entgasung durch Vakuumsublimation.

Nitrobenzol (Mercks Flüssigkeiten von bestimmten Brechungs-exponenten; $n_D =$ etwa 1,5535) wurde in Jenaer Glas bei Atmosphärendruck langsam destilliert, die in einem Bereich von 0,2° C siedende Flüssigkeit aufgefangen; weitere Reinigung durch dreimaliges langsames Ausfrieren von jeweils etwa $\frac{2}{3}$ der Menge, Entgasung durch Vakuumdestillation.

c) **Die Sättigung der Proben mit Sauerstoff.** Durch langsames Durchperlen von großen Luftblasen aus einem in die Flüssigkeit eingetauchten Glasrohr von etwa 5 mm Durchmesser oder durch das Schütteln der Flüssigkeit in einem Glasgefäß ließen sich die Proben mit Luft sättigen. Die Sättigung mit Sauerstoff bei höheren Drucken dieses Gases fand direkt im Proberohr statt. Das Gas wurde mittels einer langen Glas-kapillare langsam in kleinen Blasen durch die Flüssigkeit geperlt. Nach etwa 1 bis 2 Std wurde die Kapillare aus dem Proberohr herausgezogen und letzteres, innerhalb eines Mantelrohres noch vom Gasgemisch umgeben, schnell mit einem an einem beweglichen Messingdraht aufgehängten, etwas gefetteten Kernschliff oder durch Abschmelzen verschlossen.

Der Sauerstoffpartialdruck wird unter Berücksichtigung des Dampfdruckes der Flüssigkeit und der Eintauchtiefe der Kapillare aus Barometerstand und Sauerstoffgehalt des Gasgemisches berechnet.

Beim Abschließen des Proberohres treten jedoch Fehlerquellen auf, deren Einfluß experimentell bestimmt wurde: 1. Bei Abschmelzen bildet sich in dem Gasraum oberhalb der Flüssigkeit ein Unterdruck; dieser kann etwa $20 \pm 5\%$ des Gasdruckes betragen. 2. Bei Abschließen durch Abschmelzen oder Glasschliff ist der Gasraum oberhalb der Flüssigkeit nur $75 \pm 15\%$ gesättigt. Folglich herrscht im Gasraum oberhalb der Flüssigkeit nicht der Sauerstoffpartialdruck, welcher der gelösten Sauerstoffmenge entspricht. Aus Flüssigkeits- und Gasvolumina und den oben gegebenen Größen der Effekte lassen sich die neuen Gleichgewichts-partialdrucke des Sauerstoffes berechnen. Ihre Einstellzeit wurde mit einem besonders konstruierten Modellproberohr nach plötzlicher Änderung des Druckes über einer luftgesättigten Lösung gemessen (aus der bei Verschiebung des Lösungs-gleichgewichtes auftretenden Druckänderungen im Gasraum).

Bei Wasser dauerte die Einstellung des neuen Lösungs-gleichgewichtes im engen Proberohr etwa 2 Wochen. Bei Benzol stellt sich der Ausgleich nach etwa 24 Std ein (nach 12 Std etwa 95 %). Bei Nitrobenzol ist der Einfluß der Fehlerquellen vernachlässigbar.

Sauerstoff und Gasmischungen mit etwa 50% und 75% O_2 -Gehalt, bei allen Gasen durch Analyse bestimmt, lieferte die Firma Linde.

III. Ergebnisse

Die Ergebnisse der magnetischen Messungen enthalten (mit Angaben über die Methoden der O_2 -Sättigung) die Tabelle 1—3. Die durch das gelöste Gas verursachten Verringerungen der diamagnetischen Suszeptibilitäten (Mittelwerte mehrerer Versuche) gegen die der gasfreien Flüssigkeiten ist als „Magnetischer Effekt des Sauerstoffes“ in pro mille der Suszeptibilitäten der reinen Flüssigkeiten angegeben.

Tabelle 1. Messungen an Sauerstofflösungen in Wasser

Probe	Sättigungsmethode	Sauerstoff Partialdruck	Magnetischer Effekt des Sauerstoffes
(a)	Langsames Durchperlen großer Luftblasen	146 ± 1 Torr	$0,95 \pm 0,16^0_{00}$
(b)	desgl.	147 ± 1 Torr	$0,98 \pm 0,13^0_{00}$
(c)	Mit Luft geschüttelt	145 ± 1 Torr	$1,12 \pm 0,12^0_{00}$
(d)	desgl.	146 ± 1 Torr	$1,22 \pm 0,10^0_{00}$
(e)	Mit Luft kräftig geschüttelt	147 ± 1 Torr	$2,21 \pm 0,14^0_{00}$
(f)	Luftblasen bei (e) abgeschüttelt	147 ± 1 Torr	$0,85 \pm 0,09^0_{00}$
(g)	Durchperlen kleiner Luftblasen	358 ± 2 Torr	$3,06 \pm 0,15^0_{00}$
(h)	desgl.	355 ± 2 Torr	$3,53 \pm 0,09^0_{00}$
(i)	„	525 ± 2 Torr	$4,49 \pm 0,05^0_{00}$
(j)	„	528 ± 2 Torr	$5,12 \pm 0,08^0_{00}$
(k)	„	706 ± 3 Torr	$5,44 \pm 0,12^0_{00}$
(l)	„	703 ± 3 Torr	$6,33 \pm 0,06^0_{00}$
(m)	„	698 ± 3 Torr	$6,65 \pm 0,12^0_{00}$

Tabelle 2. Messungen an Sauerstofflösungen in Benzol

Probe	Sättigungsmethode	Sauerstoff Partialdruck	Magnetischer Effekt des Sauerstoffes
(n)	Mit Sauerstoff (ohne Stickstoff) geschüttelt	74 ± 2 Torr	$4,06 \pm 0,22^0_{00}$
(o)	Mit Luft geschüttelt	130 ± 2 Torr	$7,00 \pm 0,20^0_{00}$
(p)	Langsames Durchperlen großer Luftblasen	129 ± 2 Torr	$7,37 \pm 0,19^0_{00}$
(q)	Durchperlen kleiner Luftblasen	330 ± 2 Torr	$21,50 \pm 0,18^0_{00}$
(r)	desgl.	485 ± 3 Torr	$32,03 \pm 0,20^0_{00}$
(s)	„	658 ± 4 Torr	$43,46 \pm 0,20^0_{00}$

Tabelle 3. Messungen an Sauerstofflösungen in Nitrobenzol

Probe	Sättigungsmethode	Sauerstoff Partialdruck	Magnetischer Effekt des Sauerstoffes
(t)	Mit Luft geschüttelt	147 ± 1 Torr	$4,74 \pm 0,13^0_{00}$
(u)	Durchperlen kleiner Luftblasen	365 ± 2 Torr	$11,81 \pm 0,15^0_{00}$
(v)	desgl.	536 ± 2 Torr	$17,53 \pm 0,13^0_{00}$
(w)	„	713 ± 2 Torr	$23,48 \pm 0,14^0_{00}$

In den Fig. 1 und 2 ist der magnetische Effekt des gelösten Sauerstoffes gegen den bei der Sättigung der Flüssigkeit herrschenden Partialdruck aufgetragen. (Kennbuchstaben der Meßpunkte s. Tabelle 1—3.) Bei Wasser und Benzol ist der aus bekannten Löslichkeitsdaten und der Suszeptibilität des gasförmigen Sauerstoffes unter Voraussetzung des Henryschen Gesetzes und der Additivitätsregel berechnete Verlauf des Effektes in Form einer Geraden angegeben. Für das Nitrobenzol fehlen zuverlässige Daten über die Sauerstofflöslichkeit; die Gerade wurde aus den Meßwerten mit Ausgleichsrechnung ermittelt.

Als Bunsenscher Absorptionskoeffizient für Sauerstoff in Wasser bei 20°C wurde der Wert $0,03102$ nach WINKLER⁸ eingesetzt; andere bei

⁸ LANDOLT-BÖRNSTEIN: Physikalisch-Chemische Tabellen, 5. Aufl., Bd. I, S. 766. Berlin: Springer 1923.

SEIDELL⁹ angegebenen Werte auch aus Messungen mit reinem Sauerstoff unter 1 atm Druck, sind nur bis zu etwa 2% verschieden. Die Messungen der Löslichkeit des atmosphärischen Sauerstoffes¹⁰⁻¹², welche einen Streubereich von etwa 4% ergeben, bestätigen die Gültigkeit des Henryschen Gesetzes (s. auch SEIDELL⁹ und WHITE¹³). Für die Massensuspensibilität des Wassers wurde der übliche Wert $\chi = -0,7200 \cdot 10^{-6}$ CGS Einheiten eingesetzt. Als Absorptionskoeffizient für Sauerstoff in Benzol

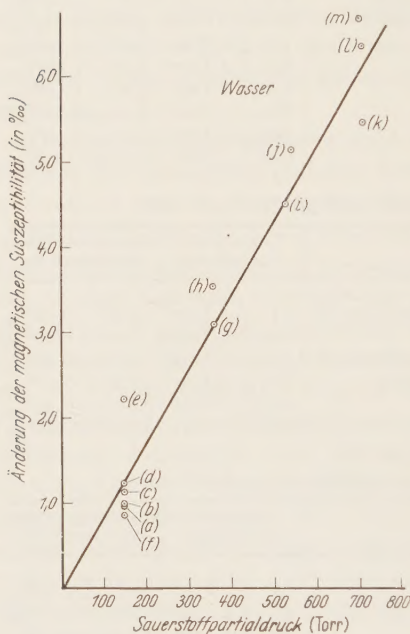


Fig. 1. Magnetischer Effekt des in Wasser gelösten Sauerstoffes

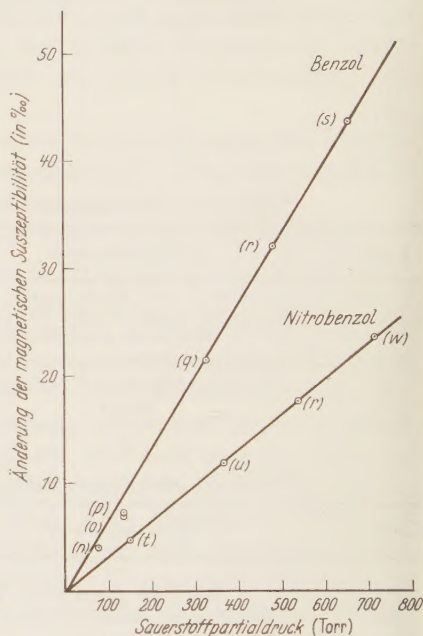


Fig. 2. Magnetischer Effekt des in Benzol und Nitrobenzol gelösten Sauerstoffes

bei 20° C erschien der von EGGLESTON, EVANS und RICHARDS¹ verwendete Mittelwert 0,206 (nicht mehr als 1½% von anderen Autoren abweichend) zuverlässig. Die Messung der Löslichkeit des Luftsauerstoffes

⁹ SEIDELL, A.: Solubilities of Inorganic and Metal Organic Compounds, 3rd edit. vol. 1.: D. Van Nostrand Co. Inc.

¹⁰ CARLSON, T (mit Zusammenstellung anderer Arbeiten): Z. angew. Chem. **26** 713 (1913).

¹¹ American Public Health Association, Standard Methods for the Examination of Water and Sewage, 9th edn. New York 1946. In deutscher Übersetzung von F. SIERP: Die amerikanischen Einheitsverfahren zur Untersuchung von Wasser und Abwasser, 9. Ausg., S. 186. München: R. Oldenbourg 1951.

¹² TRUESDALE, G.A., u. A.L. DOWNING: Nature, Lond. **173**, 1236 (1954).

¹³ WHITE, H.A.: J. Chem. Metall. Mining Soc. **20**, 15 (1919).

in Benzol nach SCHLÄPFER, AUDYKOWSKI und BUKOWIECKI¹⁴ stimmt hiermit gut überein; sie bestätigen auch die Gültigkeit des Henryschen Gesetzes. Der oft gebrauchte Wert des Benzols von $\chi = -0,7020 \cdot 10^{-6}$ wurde mit dem hier gemessenen Sauerstoffeffekt auf $-0,7073 \cdot 10^{-6}$ CGS korrigiert.

Die paramagnetische Suszeptibilität des Sauerstoffes errechnete sich aus der von VAN VLECK¹⁵ angegebenen Formel $\chi_M = 0,993/T$ nach Anbringung einer geringen Korrektur für den Diamagnetismus des Sauerstoffmoleküls zu $\chi_M = 3378 \cdot 10^{-6}$ CGS.

IV. Diskussion

Wasser. Die Streuungen bei den Messungen an verschiedenen, unter annähernd gleichem Sauerstoffpartialdruck hergestellten Proben liegen weit außerhalb der Grenzen der Meßfehler. Die Ursache dürfte ein anderer Sauerstoffgehalt sein.

Wir betrachten zunächst nur die Versuche mit luftgesättigtem Wasser (Tabelle 1, Fig. 1). Probe (a) war frisch destilliertes Wasser. Probe (b) aus demselben Destillat, blieb vor der Messung einige Tage in Kontakt mit Luft, ohne geschüttelt zu werden. Nach dem Schütteln des Wassers mit Luft [Proben (c), (d), (e)] wird die Menge des gelösten Sauerstoffes größer als beim Durchperlen des Gases durch die Flüssigkeit. Erst nach mehreren Stunden trat eine Ausscheidung von Luftblasen an der Rohrwand auf*. Nach ihrer Entfernung sinkt der Wert auf (f) zu einem mit (a) und (b) übereinstimmenden Wert (vgl. Tabelle 1, Fehlergrenzen). Diese Messung läßt das von BROERSMA erhaltene Ergebnis, daß Wasserproben nach dem Kochen eine χ -Änderung bis zu 3% aufweisen können, als durchaus möglich erscheinen. Bei den Lösungen mit höherem Sauerstoffanteil sind keine eindeutigen Zusammenhänge der magnetischen Messungen mit der Vorbehandlung des Wassers, z. B. Durchperlzeit des Gases, zu erkennen. Vermutlich liegt auch hier eine undefinierte Übersättigung vor.

Aus der Lage der Meßpunkte (a), (b), (f) und (k) wäre zu schließen, daß bei nicht übersättigten Lösungen der Effekt des Sauerstoffes wesentlich kleiner als der berechnete ist. Jedoch scheint die Ursache für diese Differenz bei den verwendeten Löslichkeitsdaten des Sauerstoffes zu

* Die Stabilität von übersättigten Gaslösungen in Wasser wird in der Literatur bestätigt (METSCHL¹⁶, KENRICK, WISMER und WYATT¹⁷).

¹⁴ SCHLÄPFER, P., T. AUDYKOWSKI u. A. BUKOWIECKI: Schweiz. Arch. angew. Wiss. Techn. **15**, 299 (1949).

¹⁵ VLECK, J. H. VAN: Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities, S. 264. Oxford: University Press 1932.

¹⁶ METSCHL, J.: J. Phys. Chem. **28**, 417 (1924).

¹⁷ KENRICK, F. B., K. L. WISMER u. K. S. WYATT: J. Phys. Chem. **28**, 1308 (1924).

liegen. Um Sättigung zu erhalten, ist es üblich, die Flüssigkeit mit dem Gas zu schütteln oder auf andere Weise mechanisch durchzumischen. Hierbei kann aber eine auch lange anhaltende Übersättigung auftreten. Da die Literaturwerte für die Sauerstofflöslichkeit in Wasser um nur 4% streuen, also viel weniger als die vorliegenden magnetischen Messungen, ist anzunehmen, daß die von der Art des Schüttelns abhängige verschiedenen große Übersättigung zunächst rasch, später wesentlich langsamer durch Entweichen des Gases aus der Oberfläche abnimmt. Die einige Zeit nach dem Schütteln durchgeführten Sauerstoffbestimmungen könnten dann zu Löslichkeitswerten führen, welche innerhalb der oben erwähnten 4%-Grenze liegen. Bei den magnetischen Messungen bleibt jedoch die Übersättigung der Proben infolge der sehr kleinen Oberfläche der Flüssigkeit im engen Proberohr länger erhalten.

Vor kurzem erbrachten IYENGAR und RICHARDSON¹⁸ durch Schallabsorptionsmessungen den Nachweis von Luftbläschen mit 8 bis 40 μ Durchmesser in frischem Leitungswasser. (Es gelang ihnen nicht, ähnliche Luftblasen in organischen Flüssigkeiten festzustellen! s. unten.)

Bei den Proben (a) und (b) wurden durch das Wasser nur große Luftblasen geperlt. Folglich konnten sich keine winzigen suspendierten Luftblasen bilden; es ergeben sich die niedrigsten Werte des magnetischen Effektes des Sauerstoffes, wahrscheinlich Untersättigung. Beim Durchperlen von sehr kleinen Blasen aus einer dünnen Kapillare (erst recht bei starkem Schütteln) ist die Bildung solcher winzigen Gasblasen möglich: hier gab die magnetische Messung hohe Werte. Es ist deshalb anzunehmen, daß die auf Übersättigung des Wassers hinweisenden Effekte von diesen winzigen ungelösten Gasblasen verursacht wurden.

Die Probe (k) war offenbar weniger übersättigt als die anderen bei annähernd gleichem Außendruck hergestellten Proben (l) und (m) (vgl. Tabelle 1 und Fig. 2). Aus der magnetischen Messung an der Probe (k) und der Suszeptibilität des gasförmigen Sauerstoffes errechnet sich ein Wert für den Bunsenschen Absorptionskoeffizienten des Sauerstoffes in Wasser bei 20° C von etwa 0,028. Aus den Ergebnissen der Messungen an den lufthaltigen aber nicht übersättigten Proben (a) und (b) kann infolge der großen relativen Fehler nur ein ungenauer Wert für den Bunsenschen Absorptionskoeffizienten des Sauerstoffes errechnet werden: er ergibt sich zu $0,024 \pm 0,003$ bei 20° C. Diese Werte sind erheblich kleiner als die bisher akzeptierten von etwa 0,031.

Es erscheint daher notwendig, Neubestimmungen der Löslichkeit des Sauerstoffes in Wasser durchzuführen, bei denen die vorher entgaste Flüssigkeit zwar durch Exponierung möglichst großer Oberfläche gegen das Gas gut gesättigt, aber eine mechanische Durchmischung, die zur

¹⁸ IYENGAR, K. S., u. E. G. RICHARDSON: Nature (Lond.) **181**, 1328 (1958).

Bildung von suspendierten Gasblasen führen kann, vermieden wird. Ein von IYENGAR und RICHARDSON angegebenes Verfahren, nach dem das Volumen von suspendierten Gasblasen in Form einer Korrektur berücksichtigt werden könnte, kann immer noch zu verfälschten Ergebnissen für die Gaslöslichkeit führen. Der „innere“ Druck von den im Wasser suspendierten Gasblasen erhöht sich gegenüber dem Außendruck auf Grund der Oberflächenspannung der Flüssigkeit. Bei Gasblasen mit dem oben angegebenen Durchmesser von 8 bis 40 μ errechnet sich diese Erhöhung des Druckes zu etwa 50 bis 270 Torr. Demzufolge wird die Flüssigkeit mehr Gas in wahre Lösung aufnehmen, als dem gemessenen Außendruck entspricht.

So ergibt sich, daß die Verwendung von luftgesättigtem Wasser als Bezugssubstanz für diamagnetische Messungen höchstens bei Einhaltung aller Vorsichtsmaßnahmen gegen eine Übersättigung möglich ist. Längere Zeit in Luft stehendes, aber ungeschütteltes destilliertes Wasser eignet sich durchaus. Die Suszeptibilität des bei einer Temperatur von 20° C und bei bekanntem Atmosphärendruck mit Luft gesättigten Wassers läßt sich mit hinreichender Genauigkeit auf Grund der Meßergebnisse an den nicht übersättigten Proben (a) und (b) berechnen: bei einem Barometerstand von 760 Torr (nach Korrektur für den Wasserdampfdruck über der Flüssigkeit ergibt sich der Sauerstoffpartialdruck zu 155 Torr) liegt die diamagnetische Massensuszeptibilität des luftgesättigten Wassers um $1,0 \pm 0,1\%$ unterhalb der des gasfreien Wassers. Wird für jene der Wert $\chi = -0,7200 \cdot 10^{-6}$ angenommen, so ergibt sich für die unter den beschriebenen Bedingungen mit Luft gesättigte Flüssigkeit $\chi = -0,7193 \pm 0,0001 \cdot 10^{-6}$ CGS.

Benzol. Die Messungen bei Änderung des Sauerstoffpartialdruckes zeigten trotz des viel größeren Effekts keine auf Übersättigung zurückführende Erscheinungen. Beim Durchperlen des Gases stellt sich das Lösungs-gleichgewicht unabhängig vom vorherigen Sauerstoffgehalt der Probe schnell ein. Die Schallabsorptionsmessungen von IYENGAR und RICHARDSON erbrachten bei Benzol keinen Nachweis winziger suspendierter Luftblasen. Es läßt sich deshalb annehmen, daß der Sauerstoffgehalt dem über der Flüssigkeit herrschenden Partialdruck entspricht.

Die Meßpunkte (Tabelle 1, Fig. 2) ergeben keinen linearen Verlauf des Effektes, sondern liegen auf einer Kurve, die im Bereich von 0 bis 150 Torr Sauerstoffpartialdruck ihre stärkste Abweichung vom berechneten Verlauf der Geraden aufweist. Unter Annahme von Sättigung mit Luft beträgt diese Abweichung etwa 20%. Bei höheren Werten des Druckes wird der Verlauf fast linear und stimmt mit dem aus der Löslichkeit und der Suszeptibilität des Sauerstoffes berechneten sehr gut überein. Der von EGGLESTON, EVANS und RICHARDS¹ bei etwa 1 atm

Sauerstoffdruck gemessene Wert scheint um etwa 2⁰/₁₀₀ höher zu liegen als der hier erhaltene Meßwert.

Um festzustellen, ob die Abweichung bei den niedrigen Sauerstoffpartialdrucken auf den Effekt des in höherer Konzentration vorhandenen Stickstoffes zurückzuführen ist, wurde eine Probe des entgasten Benzols mit reinem Sauerstoff bei einem Druck von etwa 74 Torr in einer abgeschlossenen Apparatur gesättigt. Die Lösung wurde direkt in das an die Apparatur angesetzte Proberohr eingefüllt, welches dann abgeschmolzen wurde. Diese Probe ist in Tabelle 2 mit (n) bezeichnet. Das in Fig. 2 mit eingezeichnete Ergebnis der magnetischen Messung stimmt mit dem Kurvenverlauf gut überein, woraus sich schließen läßt, daß eine Fälschung der Ergebnisse durch die Verwendung von Sauerstoff-Stickstoff-Mischungen an Stelle von reinem Sauerstoff nicht vorliegt.

Die Deutung der Abweichung bei niederen Partialdrucken bereitet noch Schwierigkeiten. Sie kann wohl nicht auf anomale Löslichkeit zurückgeführt werden (Gültigkeit des Henryschen Gesetzes); sie kann zusammenhängen mit von EVANS¹⁹ gemachten Beobachtungen, daß Benzol und andere aromatische Verbindungen nach der Aufnahme bereits geringer Mengen gelösten Sauerstoffes zusätzliche Absorptionsmaxima im ultravioletten Bereich des Absorptionsspektrums aufweisen. Als Ursachen dieser Absorptionsbanden hält EVANS die Bildung eines molekularen Komplexes zwischen Sauerstoff und Benzol sowie das Auftreten eines durch die Wirkung des Sauerstoffmagnetfeldes auf das Benzol erleichterten Singulett-Triplett Überganges für möglich. Die Annahme liegt nahe, daß diese zwischen den Benzol- und den Sauerstoffmolekülen bestehenden Wechselwirkungen einen Einfluß auf das paramagnetische Moment des Sauerstoffes haben.

Über die Verwendung von luftgesättigtem Benzol als Bezugssubstanz für diamagnetische Messungen läßt sich folgendes aussagen: Durch Schütteln des Benzols mit Luft kann leicht eine Lösung hergestellt werden, deren Suszeptibilität dem Sauerstoffpartialdruck über der Lösung reproduzierbar entspricht. Die Differenz zum Suszeptibilitätswert der gasfreien Flüssigkeit ist jedoch wesentlich größer als beim Wasser und läßt sich nicht genau aus der bekannten Sauerstofflöslichkeit und der Suszeptibilität des gasförmigen Sauerstoffes berechnen. Die magnetische Suszeptibilität des bei einer Temperatur von 20° C und bei bekanntem Atmosphärendruck mit Luft gesättigten Benzols kann jedoch mit hinreichender Genauigkeit aus dem Verlauf der hier vorliegenden Meßpunkte ermittelt werden. So ergibt sich z.B., daß bei einem Barometerstand von 760 Torr (bei trockener Luft beträgt nach Korrektion für den Dampfdruck des Benzols über der Flüssigkeit der Sauerstoff-

¹⁹ EVANS, D.F.: J. Chem. Soc. 345 (1953). — Nature, Lond. **173**, 534 (1950).

partialdruck 143 Torr) die magnetische Massenssuszeptibilität des luftgesättigten Benzols um $7,6 \pm 0,2^0_{00}$ unterhalb der des gasfreien Benzols liegt. Innerhalb des kurzen in Frage kommenden Druckbereiches kann bei der Umrechnung für andere Drucke eine lineare Beziehung zwischen der Suszeptibilität der Lösung und dem Sauerstoffpartialdruck vorausgesetzt werden. Wird der für die Massenssuszeptibilität des Benzols übliche Bezugswert $\chi = -0,7020 \cdot 10^{-6}$ der luftgestättigten Flüssigkeit zugeschrieben, so ergibt sich für die gasfreie Flüssigkeit ein ungefährer Wert von $\chi = -0,7073 \cdot 10^{-6}$ CGS.

Nitrobenzol. Die Meßwerte liegen praktisch auf einer Geraden (vgl. Fig. 2). Zur Einstellung der Lösungsgleichgewichte wurden Durchperlzeiten von etwa $1\frac{1}{2}$ bis 2 Std benötigt. Der glatte Verlauf der Meßkurve spricht gegen die Annahme einer Übersättigung. Gasblasenbildung im Proberohr nach längerem Stehen, die auf Übersättigung hinweisen könnte, wurde nicht festgestellt.

Da es keine zuverlässigen Löslichkeitsdaten für Sauerstoff in Nitrobenzol gibt, aber anzunehmen ist, daß die Additivitätsregel gilt, läßt sich umgekehrt aus den magnetischen Messungen die Löslichkeit errechnen. Mit $\chi_{\text{Mol}} = +3378 \cdot 10^{-6}$ CGS ($\pm 1^0_{00}$) für Sauerstoff und $\chi = -0,5046 \cdot 10^{-6}$ CGS ($\pm 1^0_{00}$) für Nitrobenzol (s. unten) ergibt sich der Bunsenske Absorptionskoeffizient für Sauerstoff in Nitrobenzol zu $0,0998 \pm 0,0011$ bei 20°C .

Auf Grund des linearen Zusammenhanges von Suszeptibilität und gelöster Sauerstoffmenge und der Reproduzierbarkeit des Meßwerte eignet sich luftgesättigtes Nitrobenzol, durch Schütteln mit Luft hergestellt, am besten als diamagnetische Bezugssubstanz. Die Differenz zwischen der Suszeptibilität dieser Lösung und der der gasfreien Flüssigkeit ist geringer als im Falle des Benzols. Sie liegt bei 20°C und 760 Torr Luftdruck um $5,20 \pm 0,02^0_{00}$ unterhalb der des gasfreien Nitrobenzols. Wird der von BROERSMA⁴ und von BADDAR und SUGDEN²⁰ erhaltene Wert $\chi = -0,5020 \cdot 10^{-6}$ der luftgesättigten Flüssigkeit zugeschrieben, so ergibt sich für die gasfreie Flüssigkeit $\chi = -0,5046 \cdot 10^{-6}$ CGS.

Die in der Literatur angegebenen χ -Werte für Benzol und Nitrobenzol beziehen sich auf lufthaltige Lösungen mit nicht bekannten gelösten Luftmengen. Nachdem jetzt die Differenzen der Suszeptibilitätswerte der bei definierten Bedingungen mit Luft gesättigten Flüssigkeiten gegen die der gasfreien Substanzen genau bekannt sind, ist eine absolute Messung der Suszeptibilität der gasfreien Flüssigkeiten zweckmäßig. Diese wird zur Zeit vom Autor durchgeführt.

²⁰ BADDAR, F. G., u. S. SUGDEN: J. Chem. Soc. 308 (1950).

Zusammenfassung

1. Es wurde der Einfluß des bei verschiedenen Drucken aufgenommenen Sauerstoffes auf die magnetische Suszeptibilität von Wasser, Benzol und Nitrobenzol mit der Gouy-Methode gemessen. Die Meßapparatur gestattete die Bestimmung der Suszeptibilitätsdifferenzen mit einem mittleren Fehler von 0,005 bis 0,022% der Suszeptibilität der gasfreien Substanzen.

2. Die Messungen an den Sauerstofflösungen in Wasser zeigen eine schlechte Reproduzierbarkeit, welche auf eine, besonders beim Schütteln der Flüssigkeit auftretende Übersättigung mit Gas zurückgeführt wird. Das Bestehen einer bei den bisherigen Bestimmungen der Sauerstofflöslichkeit in Wasser unberücksichtigten Fehlerquelle wird vermutet.

3. Bei Benzol ist der magnetische Effekt des gelösten Sauerstoffes bei geringer Konzentration des Gases kleiner als der aus der Löslichkeit errechnete (bei lufthaltigen Lösungen um etwa 20%). Bei höherer Konzentration stimmen die Meßwerte mit den berechneten Werten gut überein.

4. Die Suszeptibilitätswerte von Nitrobenzol verlaufen mit dem Sauerstoffpartialdruck linear. Der Bunsensche Absorptionskoeffizient für Sauerstoff in Nitrobenzol bei 20° C errechnet sich aus den magnetischen Messungen zu $0,0998 \pm 0,0011$.

5. Die diamagnetischen Massensuszeptibilitäten der bei 20° C und 760 Torr Gesamtdruck mit Luft gesättigten Flüssigkeiten liegen unterhalb der Massensuszeptibilitäten der gasfreien Flüssigkeiten, und zwar für Wasser um $1,0 \pm 0,1^{0}_{00}$, für Benzol um $7,6 \pm 0,2^{0}_{00}$, für Nitrobenzol um $5,20 \pm 0,02^{0}_{00}$.

Berichtigungen zum Text

Zeitschrift für Physik 160, 109 - 120 (1960)

- | | | |
|------------|----------|---|
| Seite 116, | Zeile 21 | Sättigung statt Untersättigung |
| Seite 119, | Zeile 2 | $8,0 \pm 0,2\%$ statt $7,6 \pm 0,2\%$ |
| | Zeile 9 | $-0,7076 \cdot 10^{-6}$ CGS statt $-0,7073 \cdot 10^{-6}$ CGS |
| Seite 120, | Absatz 5 | Zeile 4 $8,0 \pm 0,2\%$ statt $7,6 \pm 0,2\%$ |

Herrn Professor Dr. Walther Gerlach danke ich für die wertvollen und anregenden Diskussionen. Für die freundliche Unterstützung, welche meinen langjährigen Aufenthalt in München und die Durchführung der experimentellen Arbeiten im I. Physikalischen Institut der Universität München ermöglichte, bin ich Herrn Professor Gerlach zu besonderem Dank verpflichtet.

Lebenslauf

Am 31. August 1926 wurde ich, Cecil Oliver Lembit Juulman, als Sohn von Charles Ferdinand und Christine Juulman geboren. Nach dem Besuch der St. Albans School, England, erhielt ich im Jahre 1944 das Abgangszeugnis "Higher School Certificate".

Am Ende des Jahres 1947 beendete ich den Kriegsdienst als Offizier der britischen Armee und begann das Chemiestudium an der Universität Oxford. Das Studium beschloß ich mit einer Forschungsarbeit im Juli 1951 und erhielt den akademischen Grad des "Bachelor of Arts". Aufgrund weiterer Forschungen wurde mir im Jahre 1953 von meiner Universität der Grad des "Bachelor of Science" verliehen.

Im Herbst 1951 erhielt ich ein Studienstipendium vom Bayerischen Kultusministerium und kam nach München, wo ich dank der großzügigen Unterstützung von Herrn Professor Gerlach im Physikalischen Institut der Universität eine wissenschaftliche Arbeit beginnen konnte. Durch verschiedene Umstände wurde mir jedoch trotz intensivster Bemühungen mehrere Jahre lang die Weiterführung der Arbeit bis ins Unmögliche erschwert und ich konnte erst bis zum Ende des Jahres 1958 einen Teil davon fertigstellen. Seit September 1954 unterrichte ich als wissenschaftliche Hilfskraft im Anfängerpraktikum des I. Physikalischen Instituts der Universität München.

